

PN - JP7252688 A 19951003  
 AP - JP19940064425 19940309  
 PA - NISSHIN STEEL CO LTD  
 IN - SAKURAI KAZUO; others: 01  
 I - C25D11/34 ; C25D11/38  
 TI - CHEMICAL COLORATION METHOD OF STAINLESS STEEL SHEET  
 AB - PURPOSE: To stably form colored layers having a target color tone on the surfaces of a stainless steel member by immersing this stainless steel member into a colored aq. soln. contg. a sulfuric acid and chromic acid and impressing pulse voltages by specific potentials and waveforms thereto.

- CONSTITUTION: The stainless steel S and a counter electrode 3 consisting of Pt, etc., are immersed into the aq. soln. 2 for coloration of 5 to 25 deg.C contg. the sulfuric acid at a concn. of 400 to 520g/l and the CrO3 at 200 to 250g/l. The low potential E1 of 0.5 to 1.0V and the high potential E2 of 1.20 to 1.24V on the basis of a satd. calomel electrode 4 as a reference electrode 4 are applied on the stainless steel respectively in a range of 5 to 30 seconds of the impression time T1 of the low potential E1 and the impression time T2 of the high potential E2 by operating a potentiostat 5 and a function generator 6. In addition, the impulsive AC potentials starting from the high potential E2 of the potentials having the ratio 1 to 3 of T1 /T2 are once impressed thereon. The thicknesses of the colored films on the stainless steel S formed in such a manner are previously determined. The impulsive potential are impressed on the stainless steel by as much as the number of times obtd. by dividing the thicknesses of the colored films for attaining the target color tone by the previously determined thicknesses, by which the chemically colored films having excellent wear resistance free from unequal colors, etc., are formed.

ABV - 199602  
 ARA - 19960729

over 2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-252688

(43)公開日 平成7年(1995)10月3日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 2 5 D 11/34	3 0 1			
11/38	3 0 2			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-64425

(22)出願日 平成6年(1994)3月9日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 桜井 一生

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社周南製鋼所内

(72)発明者 小倉 興太郎

山口県宇部市上宇部1011-3

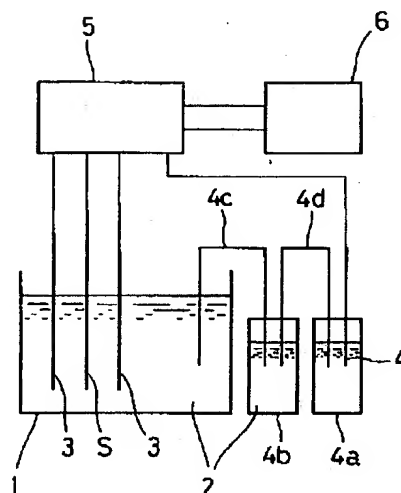
(74)代理人 弁理士 野間 忠夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 ステンレス鋼板の化学着色方法

(57)【要約】

【目的】 主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩とから成る混合水溶液である常温の着色水溶液中に被着色ステンレス鋼板を浸漬し、一定の目標色に対し色差及び色むらの少ない色調でしかも耐摩耗性に優れた化学着色皮膜を再現良く且つ安価に得る。

【構成】 常温の着色水溶液中に浸漬した被着色ステンレス鋼板に、飽和カロメル電極基準で低電位 $E_1$ が0.5~1.0V、高電位 $E_2$ が1.20~1.24Vの各範囲内でそれぞれ選択される所定電位であり、前記電位 $E_1$ 、 $E_2$ の印加時間 $T_1$ 、 $T_2$ とがそれぞれ5~30秒の範囲内で $T_1/T_2$ が1~3であり高電位 $E_2$ の印加から始まるパルス状の交番電位を1回印加したことによって形成される着色皮膜の厚さを予め実験により求め、目標色の色調となる着色皮膜の厚さを前記パルス状の交番電位の1回の印加によって形成される着色皮膜の厚さで除した整数回だけ前記パルス状の交番電位を印加する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成る常温の着色水溶液中に浸漬した被着色ステンレス鋼板に、飽和カロメル電極基準で低電位( $E_1$ )が0.5~1.0V、高電位( $E_2$ )が1.20~1.24Vの各範囲内でそれぞれ選択される所定電位であり、該低電位( $E_1$ )の印加時間 $T_1$ と該高電位( $E_2$ )の印加時間 $T_2$ とがそれぞれ5~30秒の範囲内であってその比率 $T_1/T_2$ が1~3の範囲内で選択される比率であって高電位( $E_2$ )の印加から始まるパルス状の交番電位を1回印加したことによって被着色ステンレス鋼板の表面に形成される化学着色皮膜の厚さを予め実験により求めておき、目標色の色調となる化学着色皮膜の厚さを前記パルス状の交番電位の1回の印加によって形成される化学着色皮膜の厚さで除した回数(但し、整数回に限る)だけ前記パルス状の交番電位を印加してステンレス鋼板を目標色の色調に化学着色することを特徴とするステンレス鋼板の化学着色方法。

【請求項2】 常温の着色水溶液として、液温が5~35℃、200~250g/l濃度の $CrO_3$ と400~520g/l濃度の $H_2SO_4$ とから成る混合水溶液を使用する請求項1に記載のステンレス鋼板の化学着色方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩とから成る混合水溶液であるステンレス鋼板用の着色水溶液中に被着色ステンレス鋼板を浸漬し、常温の着色水溶液中において目標色に対し色差及び色むらの少ない色調でしかも耐摩耗性に優れた化学着色皮膜を再現良く且つ安価に得るためのステンレス鋼板の化学着色方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ステンレス鋼板を化学着色する技術が急速な進歩を遂げ、数多くの発明が提案されている。中でも特公昭52-25817号公報に開示されている技術に基づいて、ステンレス鋼板を目標色の色調に再現性良く化学着色できるようになってきた。この発明の基本思想は、主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成るステンレス鋼板用の着色水溶液(以下、単に着色水溶液と称することがある)中に被着色ステンレス鋼板を浸漬し、この被着色ステンレス鋼板の酸化反応(化学着色反応)の進行を被着色ステンレス鋼板と着色水溶液中に浸漬した白金製参照電極との間の電位差として捕らえ、この電位差が目標色の色調と関連した予め測定された値に到達した時点で被着色ステンレス鋼板を着色水溶液中より取り出して化学着色ステンレス鋼板を製造することにある。

【0003】また特開昭49-21339号公報には、着色水溶液中で被着色ステンレス鋼板をアノード電解処理し、前述のように着色水溶液中に浸漬した参照電極に

2

対して着色水溶液中の被着色ステンレス鋼板の示す電位が目標色の色調と関連した予め測定された値に到達した時に通電を停止する方法が開示されている。そして、これらの化学着色技術に加えて特公昭53-31817号公報に開示されている技術に基づいて、耐摩耗性に優れた状態に化学着色ステンレス鋼板が工業的に生産されるようになってきた。

【0004】しかしながら、これらの着色水溶液中への自然浸漬や着色水溶液中での電解処理による化学着色の問題点は、被着色ステンレス鋼板を一端から順次着色水溶液中に浸漬させる過程で化学着色反応が直ちに進行するために被着色ステンレス鋼板の着色水溶液中への浸漬の時間差により色むらが発生する点と、着色水溶液中に浸漬した参照電極に対して着色水溶液中の被着色ステンレス鋼板の示す電位が目標色の色調と関連した予め設定された値に到達した時点で化学着色反応を直ちに停止させることができない点とにあった。即ち、前者の問題点は被着色ステンレス鋼板を一端から着色水溶液中に可及的速やかに浸漬させることでしか対応されておらず、後者の問題点を解決するためには着色水溶液中から取り出した被着色ステンレス鋼板表面から可及的速やかに着色水溶液を除去することと被着色ステンレス鋼板の表面温度を低下させることが必要であるので、被着色ステンレス鋼板を着色水溶液から取り出した直後に水洗を行って被着色ステンレス鋼板表面の着色水溶液を除去し且つ被着色ステンレス鋼板の表面温度を低下させる方法が一般的に行われている。しかし、この後者の問題点に対応する方法では、被着色ステンレス鋼板を着色水溶液から取り出してから化学着色反応が完全に停止するまでにかかる時間的、環境的なバラツキが生じるため、常に目標色の色調の化学着色皮膜を得ることが困難であるという欠点があった。

【0005】この後者の問題点に対応する方法として特公平2-30390号公報で本出願人が開示したように、着色水溶液中で被着色ステンレス鋼板に外部電圧を印加してカソードにすることで急速に化学着色反応を停止させる方法がある。しかしながらこの方法はあくまでも被着色ステンレス鋼板が目標色の着色電位に到達した時点で外部電圧を印加して被着色ステンレス鋼板をカソードにする方法であるので、前記した前者の問題点即ち被着色ステンレス鋼板の着色水溶液中への浸漬時間の差により色むらが発生することに対応することはできないと共に、化学着色ステンレス鋼板の生産性を向上させるという点では未だ不十分であった。一方、特開昭49-21339号公報に開示されている被着色ステンレス鋼板をアノードとすることで化学着色反応を促進させる方法では、アノード電解処理の効果で着色時間を短縮させることができるという利点はあるが、この着色時間の短縮が可能であるが故に目標色の着色電位に到達した場合に被着色ステンレス鋼板の化学着色反応の急速且つ完全

な停止が更に必要となり、しかも前記した前者の問題点に対応することができないという欠点があった。

【0006】そこで、本発明者らは特願平4-357834号にて前記した前者及び後者の両問題点を解決する方法として、アノード電解とカソード電解とを組み合わせた方法を提案した。この方法は、被着色ステンレス鋼板と着色水溶液中に浸漬した参照電極及び対極とにポテンシオスタットを結線し、参照電極に対して被着色ステンレス鋼板を少なくとも-250mV以下のカソードとさせた状態で被着色ステンレス鋼板を着色水溶液中に浸漬させた後、該電圧の印加を停止させて参照電極に対し被着色ステンレス鋼板が示す着色電位-着色時間曲線を監視して、極小点電位Aに到達すると同時に直ちに、該曲線における目標点電位Bと極小点電位との差B-Aとなるように被着色ステンレス鋼板をアノードとして化学着色を施し、対極と被着色ステンレス鋼板との間の電流がゼロになると直ちに参照電極に対して被着色ステンレス鋼板を少なくとも-250mV以下のカソードとした状態で化学着色された被着色ステンレス鋼板を着色水溶液中より取り出す方法である。しかしこの方法は、参照電極に対し被着色ステンレス鋼板が示す着色電位-着色時間曲線を監視して極小点電位Aを見極めるという煩雑な作業が残されることや、一部自然浸漬による化学着色を併用することから生産性の高い化学着色方法としては不十分であること等の問題があった。

【0007】この他、特開平2-66197号公報には、主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成る着色水溶液中にて被着色ステンレス鋼板を適正な材質から成る対極に対してそれぞれ異なる二段階の電圧で陰極電解処理を行うことで着色硬化処理を行う方法が開示されており、特開平2-101197号公報には、主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成る着色水溶液中に配置した陽極板と陰極板とを直流電源装置及び極性切替スイッチを介して被着色ステンレス鋼板を正及び負に繰返し帯電（交番電解）させることで着色硬化処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法は陽極板-被着色ステンレス鋼板-陰極板-直流電源装置から構成される電気回路の電流又は電圧を直接制御する方法であるため、例えば特開平2-66197号公報に開示されている方法では電流密度で色調を制御しようとした場合に着色水溶液の条件や陰極の表面状態によっては同じ電流密度でも被着色ステンレス鋼板の自由エネルギー変化を元にした熱力学的電位が変動することになって色調の再現性が悪くなるという問題点があり、また被着色ステンレス鋼板と陰極間との電圧で色調を制御しようとしても、本発明者らが特願平4-357834号で開示したように熱力学的電位の僅か数mVの電位変動で色調が変化するので、前述と同様に着色水溶液の条件や陰極の表面状態によって陰極と陽極との電位が変動することが大いに予想される。即

ち、電気化学的に安定な参照電極を使用しないこれらの方法では細やかな色調制御ができないという問題点があった。

【0008】更に特公平5-33320号公報に、主として硫酸とクロム酸あるいはそれ以外の酸化剤との混合水溶液から成る高温の着色水溶液中にて、被着色ステンレス鋼板に比較的低電流密度での交番電解とパルス電解とを組み合わせることで化学着色する方法が開示されている。しかしながらこの方法も、定電流電解を行うため被着色ステンレス鋼板の熱力学的電位を規制できないから、操業条件の変化により色調が変化することが予想される。

【0009】以上に述べた各方法は、いずれも組成の違いはあるものの概ね高温の着色水溶液を使用しているため、電解処理を併用している方法であっても電解反応とは別にこの高温の着色水溶液の液温を推進力とする化学着色反応が併発し、特に化学着色反応の停止方法が不均一であると色むらが生じるし、化学着色反応停止に至る時間に変動があると色差が生じたりするという問題点があった。この問題点は、着色水溶液の温度を下げることによって解決できるが、極端に着色水溶液の温度を下げると着色皮膜生成速度が低下するという問題があった。例えば、従来の硫酸とクロム酸又はクロム酸塩とから成る着色水溶液を使用してその温度を25℃とした場合、被着色ステンレス鋼板をこの着色水溶液中に浸漬させただけで目標色の色調を得るための着色時間は約24時間を要することになって、工業的的化学着色方法としては不向きであった。

【0010】更に、本出願人は特開平4-83899号で、電解処理を行うことでのみ化学着色ししかも環境上有害なクロム酸を使用しない方法を開示した。この化学着色方法は、硫酸水溶液で被着色ステンレス鋼板が適正な熱力学的電位を維持するように参照電極で照合しながら交番電解することによって化学着色ステンレス鋼板を得る方法である。この方法は電解時のみにおいて化学着色するため前述のような問題はないが、高温の硫酸水溶液を使用することから多大な熱エネルギーを要するという問題が存在することにおいては、従来の化学着色方法と同様であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の各欠点を解消し、即ち従来の主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成る着色水溶液中に被着色ステンレス鋼板を浸漬して被着色ステンレス鋼板を化学着色するに際し、不可逆的な被着色ステンレス鋼板の浸漬開始時及び取出し時の時間差による色むらを回避ししかも色調を従来方法と大きく変化させない化学着色方法を提供することを課題とする。具体的には、主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成る着色水溶液として従来のような高温ではなくて

5

常温の着色水溶液を使用し、この着色水溶液中における熱力学的な被着色ステンレス鋼板の電位を外部電源を使用して拘束すると共にその処理条件を見い出して、目標色に対し色差及び色むらの少ない色調でしかも耐摩耗性に優れた化学着色皮膜を再現良く且つ安価に得るためのステンレス鋼板の化学着色方法を提供することを課題とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる課題を解決すべく種々の実験を繰返し行い、高温の着色水溶液中への被着色ステンレス鋼板の自然浸漬によって生じる化学着色反応の機構を調査した。その結果、従来の自然浸漬法による化学着色反応はEVANSらの提案「The Nature of the Film on Coloured Stainless Steel」

(Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1973, Vol. 51 P108~112)に記載されているように、鋼のアノード溶解によって生じた金属イオンとクロム酸のカソード還元によって生じた3価クロムの加水分解に基づく鉄とクロムの水和酸化物の皮膜を生じる結果であることが確認できた。更に、この酸化還元反応は高温且つ濃厚な着色水溶液中での反応であるので、鋼のアノード溶解反応速度によって律速されることが判った。

【0013】そこで、常温の着色水溶液を使用してこのアノード溶解反応を促進することについて鋭意研究した。この手段として、被着色ステンレス鋼板のアノード溶解反応を促進する方法として外部電源を使用して被着色ステンレス鋼板の電位を貴な方向に強制的に分極させることと、カソード還元反応を起こさせる方法として外部電源を使用して被着色ステンレス鋼板の電位を卑な方向に強制的に分極させることとの二つの操作を複数回繰返し行うことによって、常温の着色水溶液において被着色ステンレス鋼板の化学着色が可能なることを究明すると共に、この繰返しの分極操作の時間の増減によりステンレス鋼板の化学着色の色調を調整できることを究明して本発明を完成したのである。

【0014】即ち、被着色ステンレス鋼板の電位を貴な方向に強制的に分極させると被着色ステンレス鋼板の表面において溶解反応即ち酸化反応が生じ、次いで被着色ステンレス鋼板の電位を卑な方向に強制的に分極させると被着色ステンレス鋼板の表面において皮膜生成反応即ち還元反応が生じるため、生成する皮膜は締まった密着性の良い皮膜となって、特公昭53-31817号公報に開示されている化学着色皮膜の硬化処理を行ったのと実質的に同様な効果が得られるので耐摩耗性に優れた化学着色ステンレス鋼板を得ることができ、上記処理は酸化反応と還元反応とを交互に行う処理であるから酸化反応から始まる1回の処理によって被着色ステンレス鋼板の表面に形成される化学着色皮膜の厚さは常に一定と考えられることから、この処理を1回行ったことによって被着色ステンレス鋼板の表面に形成される化学着色皮膜

6

の厚さを予め実験により求めておき、目標色の色調となる化学着色皮膜の厚さを前記1回の処理によって形成される化学着色皮膜の厚さで除した回数(但し、整数回に限る)だけ前記処理を繰返せばステンレス鋼板を目標色の色調にしかも耐摩耗性の良好な状態に化学着色することができるのである。

## 【0015】

【作用】以下、本発明に係るステンレス鋼板の化学着色方法を完成するに至ったピーカーテストについて先ず説明する。図1は本発明に係るステンレス鋼板の化学着色方法を実施するピーカーテスト用装置の概略を示す図であり、1は主として硫酸とクロム酸又はクロム酸塩との混合水溶液から成る常温の着色水溶液2を貯蔵する着色槽であり、この着色槽1の材質は本発明方法においては使用する着色水溶液2の温度が常温であるため、従来の高温の着色水溶液を使用する場合に選択されていたような高耐食性を有するチタンや鉛などの高価な素材を必ずしも必要とせず、塩化ビニル樹脂を被覆した鋼板の使用でも充分である。

【0016】3はこの着色槽1内に浸漬される被着色ステンレス鋼板Sに対向して設置されている対極であり、この対極3はアノード反応とカソード反応との両者の電解作用を受けるため、耐食性の高い材料が好ましく、白金、ステンレス鋼、チタン、鉛、炭素等より選択される。その面積は、被着色ステンレス鋼板Sの面積より若干広い方が被着色ステンレス鋼板Sの電位分布の均一性から好ましい。

【0017】4は被着色ステンレス鋼板Sの電位を監視するための参照電極であり、図示した実施例では飽和カロメル電極(以下、SCEと称することがある)であって、着色水溶液2中に浸漬したのではSCE4中のKCl水溶液が汚染されて着色水溶液2中に浸漬した被着色ステンレス鋼板Sの電位を適正に把握できなくなるので着色水溶液2とSCE4との縁を切るためにSCE4が浸漬されているKCl水溶液が注入されている参照電極槽4aと着色槽1との間に着色水溶液2と同じ組成の水溶液が注入されている中間槽4bが配置され、着色槽1と中間槽4bとは着色水溶液2と同じ組成の水溶液が充填されている連通管4cで連絡されており、中間槽4bと参照電極槽4aとはKCl水溶液を使用した塩橋が充填されている連通管4dで連絡されている。参照電極4としては、前記SCEではなく銀/塩化銀電極でも、水素電極でも使用可能であり、SCE以外の電極を使用する場合にはSCEの電位と使用する電極との差を加えれば良い。

【0018】5は着色槽1内の着色水溶液2中に浸漬されており被着色ステンレス鋼板Sと前記対極3との間に参照電極4を基準として所望の低電位と高電位の交番電位を印加するためのポテンシオスタット、6は被着色ステンレス鋼板Sに印加する前記交番電位における低電位の印加時間と高電位の印加時間とをそれぞれ所望の範囲

内でその比率を設定する関数発生器である。このポテンシオスタット5と関数発生器6とは市販のもので充分であり、好ましくは設定した着色時間を経ると同時に電源が遮断される構造のものが好ましい。

【0019】被着色ステンレス鋼板Sとしては、SUS304の如きオーステナイト系以外のフェライト系やマルテンサイト系のステンレス鋼板でも良く、またBA仕上げ以外にもHL、No. 2D、No. 4仕上げ等の種々の表面仕上げのステンレス鋼板であっても良い。

【0020】このような構成の装置を使用して250g/l濃度のCrO<sub>3</sub>と500g/l濃度のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む温度25℃の着色水溶液2中にBA仕上げされたSUS304ステンレス鋼板Sを浸漬させ、鋼板の電位-電流特性を調査した。図2はこの被着色ステンレス鋼板Sの電位を参照電極としてSCE4基準で外部電源であるポテンシオスタット5を使用して鋼板電位を走査させた場合の鋼板電位と電流値（電流密度）との関係を示すものである。

【0021】この図2から判るように、常温の着色水溶液中へ浸漬直後の被着色ステンレス鋼板の自然電位は約0.8Vであり、これより貴側に電位を走査すると約1.15Vより正電流が対極間に流れ始め、約1.60V～1.70V付近で一旦限界値を持ち、その後電流は増加減少を繰返し1.95V付近より再び上昇した。これらの一連の挙動の詳細な説明については割愛するが、化学着色反応において重要な現象は自然電位0.8Vと正電流の流れ始める1.15Vである。即ち、自然電位の0.8Vではアノード反応とカソード反応とが等量生じるので外部から観察される電流は見掛け上ゼロとなるのであり、前述したようにアノード反応としては被着色ステンレス鋼板表面の不動態化皮膜中の金属イオンの着色水溶液への溶解反応が起こり、カソード反応としてはクロム酸の還元反応が起こるものと考えられる。また、1.15V以上の正電流の増加は、被着色ステンレス鋼板金属素地の溶解によるものと考えられる。

【0022】従って、1.15V以上の貴な電位における溶解反応と0.8V付近の卑な電位における還元反応とに被着色ステンレス鋼板を分極すれば、化学着色反応進行の原理であるステンレス鋼のアノード溶解によって生じた金属イオンとクロム酸のカソード還元によって生じた3価クロムの加水分解に基づく鉄とクロムの水和酸化物の皮膜を生じることが予想される。しかし、これらの分極操作を一回のみで終了させたのでは化学着色反応が十分に進行しないことは、化学着色反応が本来同時に起こる酸化還元反応であることからして容易に予想され、実際に行ってみても事実ステンレス鋼板は化学着色しなかった。従って、短時間での前述の分極操作を繰返し行うことで、化学着色反応の進行即ち化学着色皮膜の成長が起

こるものと理解される。

【0023】以上に述べたようにこの電位-電流特性の結果から、SCEを参照電極4としてカソード分極電位を0.8V付近、アノード分極電位を1.15V以上に設定して、この電位を外部電源を使用して繰返し付与する実験を行った。即ち、BA仕上げされたSUS304ステンレス鋼板から成る被着色ステンレス鋼板Sを着色槽1内の250g/l濃度のCrO<sub>3</sub>と500g/l濃度のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とを含む温度25℃の着色水溶液2中へ浸漬するに先立ち、被着色ステンレス鋼板Sと対極3と参照電極4とにポテンシオスタット5と関数発生器6を図1に示すように電気的に結線し、ポテンシオスタット5と関数発生器6とを操作して低電位E<sub>1</sub>と高電位E<sub>2</sub>及び低電位E<sub>1</sub>の印加時間T<sub>1</sub>と高電位E<sub>2</sub>の印加時間T<sub>2</sub>とが各々10秒であり高電位E<sub>2</sub>の印加から始まるパルス状の交番電位を20分間に亘って繰返し印加するという条件を設定し、低電位E<sub>1</sub>を0.5～1.0Vの範囲内、高電位E<sub>2</sub>を1.00～1.30Vの範囲内でそれぞれ変化させ、これらの電位E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>との組み合わせにおける化学着色状態を観察した。被着色ステンレス鋼板への印加電圧の状態を図3に、化学着色状態の結果を表1に示す。

【0024】この実験において、通電終了後の着色ステンレス鋼板Sは、着色水溶液2が常温であるため着色反応の進行は極めて緩慢であり、即時に着色ステンレス鋼板Sの付着した着色水溶液2を洗浄除去しなくても着色状態の変化は殆どないことが確認できた。なお、何らかの事情により長時間着色水溶液2中に着色ステンレス鋼板Sを浸漬しておく必要が生じて場合は、先に本発明者等が開示したように少なくとも-250mVの電位を着色ステンレス鋼板Sに印加しておけば、完全に着色反応の進行が抑制できる。

【0025】この実験結果から、低電位E<sub>1</sub>が0.5～1.0V、高電位E<sub>2</sub>が1.20～1.24Vの各範囲内においては、問題なく化学着色皮膜が得られた。なお、低電位E<sub>1</sub>を一定電位に固定し高電位E<sub>2</sub>を貴な方向に走査すると、化学着色皮膜形成速度が増加したので、化学着色皮膜の生成条件は低電位E<sub>1</sub>より高電位E<sub>2</sub>により律速されることが考えられる。ここで、高電位E<sub>2</sub>が1.20V未満で化学着色皮膜の形成が殆ど認められなかった理由は、この電位領域では金属基質の溶解が起こらないためであり、これは前述の図2からも理解できる。また高電位E<sub>2</sub>が1.26V以上ではくすんだ粗野な表面となったが、これは金属基質の溶解が大きくなるもののこれに対応だけのクロム酸の還元が起こらず、一旦生成した化学着色皮膜が溶解し、それ以上に金属基質の溶解が起こり肌荒れが生じたためと考えられる。

【0026】

【表1】

9  
表1

E <sub>1</sub> (V)	E <sub>2</sub> (V)					
	≦1.10	1.18	1.20	1.22	1.24	≧1.26
0.5	未着色	未着色	均一着色	均一着色	均一着色	くすんだ 粗野な面
0.6	未着色	未着色	均一着色	均一着色	均一着色	くすんだ 粗野な面
0.8	未着色	着色する が速度低	均一着色	均一着色	均一着色	くすんだ 粗野な面
1.0	未着色	未着色	均一着色	均一着色	均一着色	くすんだ 粗野な面

【0027】次に、これら各分極電位設定時において或る時間経過毎に化学着色皮膜厚みを測定することで着色皮膜生成速度を調査した。結果を表2に示す。その結果、低電位E<sub>1</sub>=0.8V、高電位E<sub>2</sub>=1.24Vの設定において最も速い着色皮膜形成速度が得られた。これは、金属基質の溶解反応と化学着色皮膜の形成反応とがうまくマッチングする電位領域であるためと考えられる。

【0028】

【表2】

表2

E <sub>1</sub> (V)	着色皮膜形成速度(A/min)		
	E <sub>2</sub> (V)		
	1.20	1.22	1.24
0.5	33.7	49.8	56.2
0.6	35.6	57.0	71.9
0.8	44.3	70.6	84.2
1.0	37.8	64.7	77.7

【0029】更に同じ着色水溶液条件において、低電位E<sub>1</sub>と高電位E<sub>2</sub>との印加時間の化学着色状態へ及ぼす影

響を調査した。即ち、前述の化学着色可能範囲の各電位E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>との設定条件下において、低電位E<sub>1</sub>の印加時間T<sub>1</sub>と高電位E<sub>2</sub>の印加時間T<sub>2</sub>との比率T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>を変化させて化学着色皮膜厚を調査した。その結果を表3に示す。印加時間の比率T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>の増加により化学着色皮膜厚は増大傾向を示したが、その比率が大きすぎると着色皮膜生成速度が低下した。適正な印加時間の比率はT<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>=1~3の範囲であって、印加時間の比率T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>が3を越えると化学着色皮膜形成速度が極端に低下すると共にくすんだ粗野な表面となり、逆に印加時間の比率T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>が1未満の場合も化学着色皮膜形成速度が極端に低下した。

【0030】即ち、印加時間の比率T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>の適正な条件がT<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>=1~3の範囲であるのは、T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>が3を超えると金属基質の溶解が不足してしまい、T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>が1未満では化学着色皮膜形成を起こすアノード反応とカソード反応とにおいてアノード反応が優先的に起こりそれに対応するだけのカソード反応が進行しないためと考えられる。また、T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>の比率が同じであっても、各々の時間が異なると化学着色皮膜の形成速度が変化した。この理由は、印加時間を増加した方が着色皮膜形成速度が大きいことからすると、アノード反応とカソード反応における各イオンの拡散時間に律速されるためと考えられる。

【0031】

【表3】

表3

分極設定電位 (V vs SCE)		ステップ幅 (sec)		電解 時間 (min)	皮膜 厚み (Å)	着色皮膜 形成速度 (Å/ min)	色調	備考
E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>					
0.534	1.234	10	10	20	1330	66.5	青	
0.534	1.234	10	5	20	1569	78.5	金	
0.534	1.234	15	5	20	1795	89.8	赤	
0.534	1.234	20	5	20	588	29.4	褐色	粗野な面
0.734	1.234	10	10	20	1518	75.9	金	
0.734	1.234	10	5	20	1849	92.5	緑	
0.969	1.219	10	30	20	891	29.7	褐色	
0.969	1.219	5	15	30	781	26.0	褐色	

【0032】上記の実験を、液温が5～35℃、200～250 g/l濃度のCrO<sub>3</sub>と400～520 g/l濃度のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>との混合水溶液から成る着色水溶液を使用して実験したが、前述とほぼ同様な結果であった。

【0033】

【実施例】図1に示す構成の装置を使用して250 g/l濃度のCrO<sub>3</sub>と500 g/l濃度のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む温度25℃の着色水溶液2中にBA仕上げされた板厚1.0mmのSUS304ステンレス鋼板から成る被着色ステンレス鋼板Sを浸漬し、ポテンシオスタット5と関数発生器6とを操作して参照電極4としてSCE4基準で低電位E<sub>1</sub>が0.6V、高電位E<sub>2</sub>が1.24V及び低電位E<sub>1</sub>の印加時間T<sub>1</sub>と高電位E<sub>2</sub>の印加時間T<sub>2</sub>とが各々10秒であり高電位E<sub>2</sub>の印加から始まるパルス状の交番電位を複数回繰返し印加し、その化学着色状態を観察した。その結果、図4にクマチックネス指数で示すような経緯を経て着色が進行したことが判った。なお、この図4において、測定点の横に示した数字は、高電位E<sub>2</sub>の印加から始まるパルス状の交番電位を複数回繰返し印加した際の印加回数である。この実施例から、パルス状の交番電位の印加回数で目標色の化学着色状態への着色制御を確実に行えることが確認できた。

【0034】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明に係るステンレス鋼板の化学着色方法は、以下に列挙するような種々の利点を有しており、その工業的価値は非常に大きなものである。

① 常温の着色水溶液を使用することから、液温を推進力とする化学着色反応の併発による弊害、即ち化学着色反応の停止方法の不均一により生じる色むらや、化学着色反応停止に至る時間の変動により生じる色差が激減される。

② 従来のように目標色の色調が得られた時点で化学着色反応を迅速に停止するために、被着色ステンレス鋼板を着色水溶液中から引き出しながら水洗していたために不可避であった着色槽内の着色水溶液中への洗浄水流入による着色水溶液の希釈及び液温低下が避けられることから、着色水溶液の濃度及び液温を保持するために必要な高価な薬剤及びエネルギーが低減できる。

③ 着色水溶液の液温上昇に要するエネルギーの低減と装置保守に要する労力及び費用が低減できる。

④ 溶解反応即ち酸化反応と皮膜生成反応即ち還元反応とを交互に行うことになるので、生成する皮膜は締まった密着性の良い皮膜となって耐摩耗性に優れた化学着色ステンレス鋼板を得ることができ、特公昭53-31817号公報に開示されている従来行っていた化学着色皮膜の硬化処理が不要となる。

⑤ 常温の着色水溶液を使用することから、着色水溶液を貯液する着色槽の材質が従来のような高耐食性を要求されないので設備費が安価となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るステンレス鋼板の化学着色方法を実施するピーカーテスト用装置の概略を示す図である。

50 【図2】着色水溶液中に被着色ステンレス鋼板を浸漬さ



せた際の被着色ステンレス鋼板の電位-電流値（電流密度）との関係を示す図である。

【図3】被着色ステンレス鋼板への印加電圧の状態を示す説明図である。

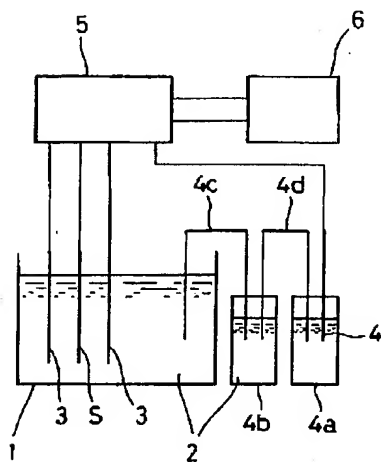
【図4】実施例におけるパルス状の交番電位の印加回数と化学着色状態を示すクマチックネス指数との関係を示す説明図である。

【符号の説明】

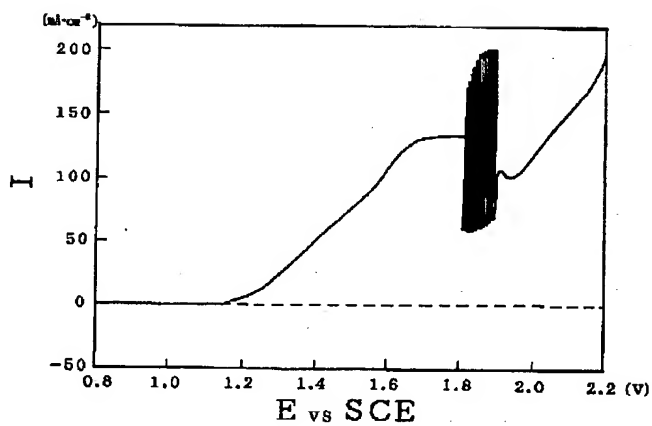
- 1 着色槽
- 2 着色水溶液

- 3 対極
- 4 参照電極
- 4a 参照電極槽
- 4b 中間槽
- 4c 連通管
- 4d 連通管
- 5 ポテンシオスタット
- 6 関数発生器
- S 被着色ステンレス鋼板

【図1】



【図2】



【図4】

